

Rec'd PCT/PTO 30 DEC 2004

PCT/JP03/09236

22.07.03

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

101519720

REC'D 05 SEP 2003

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年 7月22日

出願番号  
Application Number: 特願2002-212419

[ST. 10/C]: [JP2002-212419]

出願人  
Applicant(s): 出光興産株式会社

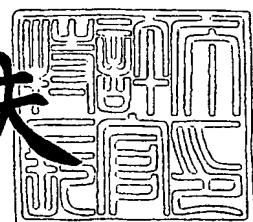
**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3068367

【書類名】 特許願  
【整理番号】 IDK1411A  
【提出日】 平成14年 7月22日  
【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿  
【国際特許分類】 H05B 33/14

## 【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地  
【氏名】 細川 地潮

## 【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地  
【氏名】 松浦 正英

## 【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地  
【氏名】 岩隈 俊裕

## 【特許出願人】

【識別番号】 000183646  
【氏名又は名称】 出光興産株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100086759

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 喜平

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013619  
【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0200131

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極と、

エネルギーギャップが2.7eV以上である、絶縁性又は半導性の無機薄膜層と、

少なくとも有機発光層を含む一層又は複数層からなる有機化合物層であって、少なくとも1層がオルトメタル化金属錯体を含有する有機化合物層と、陰極とを、この順に含む有機発光素子。

【請求項2】 前記無機薄膜層が、以下のA群から選択される1種以上を含有する請求項1に記載の有機発光素子。

A群：金属、及び金属のカルコゲナイト、酸窒化物、炭化物、窒化物、ケイ化物及び硼化物

【請求項3】 前記A群の化合物が、In、Sn、Ga、Si、Ge、Zn、Cd、Mg、Al、Ta、Tiのカルコゲナイト及び窒化物である請求項2に記載の有機発光素子。

【請求項4】 前記A群の化合物が、In、Sn、Ga、Si、Al、Ta、Ti、Ge、Zn、Cd、Mgの酸化物、酸窒化物、炭化物及び窒化物であり、前記無機薄膜層が前記A群の化合物を複数種含む請求項2又は3に記載の有機発光素子。

【請求項5】 前記無機薄膜層が、In、Sn又はGaの酸化物のうち少なくとも1種を主成分とする請求項1に記載の有機発光素子。

【請求項6】 前記無機薄膜層が、

$(Si_{1-x}Ge_x)O_y$  ( $0 < x < 1$ 、 $1.7 < y < 2.2$ )

を主成分とする請求項1又は2に記載の有機発光素子。

【請求項7】 前記無機薄膜層が、さらに、以下のB群から選択される1種以上を含有する請求項2～6のいずれか一項に記載の有機発光素子。

B群：仕事関数が4.5eV以上である、金属、及び金属の酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物及び硼化物（但し、A群とB群が同一の金属又は金属の酸化物、

炭化物、窒化物、ケイ化物及び硼化物である場合を除く。)

**【請求項8】** 前記B群の金属が周期律表（長周期型）において、3B、4B、5B、6B及び7B族のいずれかに属する原子である請求項1～6のいずれか一項に記載の有機発光素子。

**【請求項9】** 前記B群の金属が、Au、Ni、Cr、Ir、Nb、Pt、W、Mo、Ta、Pd、Ru、Ce、V、Zr、Re、Bi及びCoである請求項7に記載の有機発光素子。

**【請求項10】** 前記オルトメタル化金属錯体が、イリジウム錯体である請求項1～9のいずれか一項に記載の有機発光素子。

**【請求項11】** 前記有機発光層が、ホスト材料として高分子化合物を含有する請求項1～10のいずれか一項に記載の有機発光素子。

**【請求項12】** 請求項1～11のいずれか一項に記載の有機発光素子が、プラスチック基板に設けられている有機発光基板。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、有機発光素子に関し、特に、有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

有機発光素子はディスプレイ、LCD用バックライト、照明用光源、光通信用光源、情報ファイル用読み取り／書き込みヘッド等の様々な用途での利用が期待されており、近年活発な研究開発が進められている。

一般に、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子という）は、 $1 \mu m$ 以下の膜厚の有機化合物層及び該有機化合物層を挟んだ二つの電極から構成されている。このような有機発光素子は、両電極間に電圧を印加することにより、一方の電極（陰極）から生じた電子と、もう一方の電極（陽極）から生じた正孔とが、有機化合物層中で再結合し、発光材料を励起して光を放出する、自発光型の素子である。

## 【0003】

有機EL素子を単純マトリックス駆動する場合には、デューティー比を大きくするにつれて、より高い発光輝度が要求される。しかしながら、一般に輝度を高くすると発光効率が低下するため、画面を分割すること等で対処し、1/120程度以下のデューティー比に抑えているのが現状である。

このような状況下、最近、トリス(2-フェニルピリヒト)イリジウム錯体を有機化合物層に含有する有機EL素子は、三重項状態の励起子を利用でき、高輝度で高い発光効率を示すことが報告され、関心を集めている(Applied Physics Letters, 75, 4(1999))。

## 【0004】

しかし、陽極又は陰極に、直接、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム錯体を含有する有機化合物層を接合した場合、有機化合物層への電荷注入に高電圧を必要としたため、電圧が高くなる上に、消費電力が大きくなり発熱等が問題となつた。さらに、寿命が極めて短いという問題もあった。

## 【0005】

従つて、より低電圧で駆動する有機EL素子が求められており、特開2001-244077号公報では、無機半導体層を正孔注入層として用いた、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム錯体を有機化合物層に含有する有機EL素子が開示されている。

## 【0006】

無機半導体層に用いる無機半導体としては、 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 、 $\text{CuI}$ 、 $\text{CuS}$ 、 $\text{GaAs}$ 、 $\text{ZnTe}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}_2\text{S}$ 、 $\text{CuSCN}$ 、 $\text{CuCl}$ 、 $\text{CuBr}$ 、 $\text{CuInSe}_2$ 、 $\text{CuInS}_2$ 、 $\text{CuAlSe}_2$ 、 $\text{CuGaSe}_2$ 、 $\text{CuGaS}_2$ 、 $\text{GaP}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 等が開示されているが、これらは、エネルギーギャップが2.5~2.6eV以下であつて、電子障壁性が無いため発光層内に電子を留める能力が低く改良が求められていた。

また、これらの無機半導体はエネルギーギャップが小さいため、発光層で生成する三重項励起状態に対する消光作用もあり解決が求められていた。

## 【0007】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記課題に鑑み、低い電圧で駆動し、高輝度で高い発光効率を示し、かつ寿命が改善された有機発光素子を提供することを目的とする。

## 【0008】

## 【課題を解決するための手段】

この課題を解決するために、本発明者らは、銳意研究した結果、エネルギーギャップが2.7eV以上である絶縁性又は半導性の無機薄膜層、及びオルトメタル化金属錯体を含有する有機化合物層を有する有機発光素子が、低い電圧で駆動し、高輝度で発光効率がより優れていることを見出し、本発明を完成させた。

## 【0009】

本発明によれば、陽極と、エネルギーギャップが2.7eV以上である、絶縁性又は半導性の無機薄膜層と、少なくとも有機発光層を含む一層又は複数層からなる有機化合物層であって、少なくとも1層がオルトメタル化金属錯体を含有する有機化合物層と、陰極とを、この順に含む有機発光素子が提供される。

好ましくは、無機薄膜層は、以下のA群から選択される1種以上を含有する。

A群：金属、及び金属のカルコゲナイト、酸窒化物、炭化物、窒化物、ケイ化物及び硼化物

## 【0010】

好ましくは、A群の化合物は、In、Sn、Ga、Si、Ge、Zn、Cd、Mg、Al、Ta、Tiのカルコゲナイト及び窒化物である。

ここで、「In、Sn、Ga、Si、Ge、Zn、Cd、Mg、Al、Ta、Tiのカルコゲナイト及び窒化物」とは、「In、Sn、Ga、Si、Ge、Zn、Cd、Mg、Al、Ta及びTiからなる群から選択される一以上の元素の、カルコゲナイト及び窒化物」を意味する。例えば、二以上の元素を含むカルコゲナイト等も含む。この明細書において同様の記載は同様の意味を有する。

また、好ましくは、A群の化合物は、In、Sn、Ga、Si、Al、Ta、Ti、Ge、Zn、Cd、Mgの酸化物、酸窒化物、炭化物及び窒化物であり、無機薄膜層が、A群の化合物を複数種含む。

好ましくは、無機薄膜層は、In、Sn又はGaの酸化物のうち少なくとも1種を主成分とする。

好ましくは、無機薄膜層は、 $(Si_{1-x}Ge_x)O_y$  ( $0 < x < 1$ 、 $1.7 < y < 2.2$ ) を主成分とする。

#### 【0011】

好ましくは、無機薄膜層は、さらに、以下のB群から選択される1種以上を含有する。

B群：仕事関数が4.5eV以上である、金属、及び金属の酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物及び硼化物（但し、A群とB群が同一の金属又は金属の酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物及び硼化物である場合を除く。）

好ましくは、B群の金属は、周期律表（長周期型）において3B、4B、5B、6B及び7B族のいずれかに属する原子である。

好ましくは、B群の金属は、Au、Ni、Cr、Ir、Nb、Pt、W、Mo、Ta、Pd、Ru、Ce、V、Zr、Re、Bi及びCoである。

#### 【0012】

好ましくは、オルトメタル化金属錯体は、イリジウム錯体である。

好ましくは、有機発光層は、ホスト材料として高分子化合物を含有する。

本発明の別の態様によれば、有機発光素子が、プラスチック基板に設けられている有機発光基板が提供される。

#### 【0013】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の有機発光素子は、陽極及び陰極からなる一対の電極の間に、少なくとも無機薄膜層及び有機化合物層を有する。

有機化合物層は一層又は複数層から構成されるが、少なくとも有機発光層を含み、その他、例えば、有機正孔注入層、有機正孔輸送層、電子輸送層、電子注入層等を含むことができる。

#### 【0014】

本発明の有機発光素子について、基板上に積層する具体的構成としては、以下の構造が例示できる。

陽極／正孔注入層／有機発光層／陰極

陽極／正孔注入層／正孔輸送層／有機発光層／陰極

陽極／正孔注入層／有機発光層／電子輸送層／陰極

陽極／正孔注入層／正孔輸送層／有機発光層／電子輸送層／陰極

尚、基板上にこれらを逆に積層してもよい。

通常、陽極は透明電極であり、陰極は金属電極である。

正孔輸送層、電子輸送層等を複数層設けたり、陰極と有機発光層又は電子輸送層との間に電子注入層を設けてもよい。正孔注入層と正孔輸送層又は有機発光層との間に導電性高分子層を設けてもよい。また発光層の陰極側の面上に正孔が陰極に抜けないようにブロック層を設けるのが好ましい。

#### 【0015】

以下、本発明の構成部材、特に、特徴的な部分である無機薄膜層及び有機化合物層について詳細に説明する。

#### 【0016】

##### 1. 無機薄膜層

本発明の無機薄膜層は、正孔を伝導する層としての機能及び有機化合物層と陽極との付着性を改善する機能を有する。

無機薄膜層は、絶縁性又は半導性である。

ここで絶縁性とは、薄膜として形成した際に、比抵抗値が $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることをいい、半導性とは、比抵抗値が $10^{-2} \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ であることをいう。

無機薄膜層が、絶縁性又は半導性でない場合は、有機発光層中に生成する三重項が失活するため、素子の効率が低下する。

また、本発明の無機薄膜層は、エネルギーギャップが $2.7 \text{ eV}$ 以上である。エネルギーギャップが $2.7 \text{ eV}$ 未満では、電子障壁性が無いため、発光層内に電子を留める能力が低くなり、結果として効率が低下する。

ここで、エネルギーギャップとは、無機薄膜層の薄膜に対し光吸收を計測したときの、吸収端のエネルギー位置とする。通常、吸収ピークの示す光学密度(OD)の $1/10$ のODを与えるエネルギー位置である。

エネルギーギャップを2.7eV以上とするためには、透明性の酸化物、窒化物、炭化物、酸窒化物等で無機薄膜層を構成する以下の化合物を選択する。

### 【0017】

無機薄膜層は、以下に説明するA群の化合物の1種又は複数種から形成してもよく、また、A群と、以下に説明するB群の化合物を組み合わせて形成してもよい。A群とB群と組み合わせることにより、耐久性や透明性に優れるとともに、駆動電圧が低く、しかも発光輝度が高い有機発光素子を得ることができる。

### 【0018】

A群には、金属、及び金属のカルコゲナイト、酸窒化物、炭化物、窒化物、ケイ化物及び硼化物が含まれる。好ましくは、透明性に優れることから、In、Sn、Ga、Si、Ge、Zn、Cd、Mg、Al、Ta、Tiのカルコゲナイト及び窒化物である。

A群の無機化合物の具体例としては、 $SiO_x$  ( $1 < x < 2$ )、 $GeO_x$  ( $1 < x < 2$ )、 $TiO_x$  ( $1 < x < 2$ )、 $TaO_x$  ( $1 < x < 1.5$ )、 $SnO_2$ 、 $In_2O_3$ 、 $ZnO$ 、 $GaO$ 、 $CdO$ 、 $MgO$ 、 $SiN$ 、 $GaN$ 、 $ZnS$ 、 $ZnSSe$ 、 $MgSSe$ 、 $GaInN$ 等が挙げられる。

これらの無機化合物は、A群の中でも吸収係数が小さく、透明性に優れているとともに消光性が低く、外部に取り出すことができる光量を多くすることができます。尚、Si、Ge、Sn、Zn、Ga、In、Cd及びMgのカルコゲナイトのうち、酸化物が好ましい。

### 【0019】

また、無機化合物は、In、Sn又はGaの酸化物のうち少なくとも1種を主成分とすることが、半導性領域として無機薄膜層でロスする電圧を小さくできるため好ましい。

### 【0020】

特に好ましいのは、Si及び/又はGeの酸化物であり、好ましくは、 $(Si_{1-x}Ge_x)O_y$ において、 $0 < x < 1$ 、 $1.7 < y < 2.2$ 、より好ましくは、 $1.7 < y \leq 1.99$ 、特に好ましくは、 $1.85 \leq y \leq 1.98$ である。

この酸化物を、上記組成範囲とすることにより、正孔注入電極から発光層側の

有機化合物層へ、効率よく正孔を注入することができる。yが2.2以上のとき又は1.7以下のときは、正孔注入能が低下し、輝度が低下する。

主成分は、酸化ケイ素でも酸化ゲルマニウムでもよく、それらの混合薄膜でもよい。組成は、例えばラザフォード後方散乱、化学分析等で調べることができる。

### 【0021】

A群の化合物のうち、In、Sn、Ga、Si、Al、Ta、Ti、Ge、Zn、Cd、Mgの酸化物、酸窒化物、炭化物、窒化物のいずれかを、複数種用いると、非結晶性が高まり、表面が平坦となるので好ましい。

### 【0022】

B群には、仕事関数が4.5eV以上の金属、及び金属の酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物及び硼化物が含まれる。無機薄膜層がA群の化合物の他に、B群の化合物を含むと、電荷注入の効率が上り、低電圧化するため、好ましい。

仕事関数が4.5eV以上の金属及び化合物は、好ましくは、周期律表（長周期型）において3B、4B、5B、6B及び7B族のいずれかに属する原子又はその化合物である。また、好ましくは、Au、Ni、Bi、Cr、Ir、Nb、Pt、W、Mo、Ta、Pd、Ru、Ce、V、Zr、Re、Co、及びこれらの酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物及び硼化物である。これらは単独で使用しても、複数で使用してもよい。

### 【0023】

B群の無機化合物の具体例としては、RuO<sub>x</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MoO<sub>3</sub>、Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiO<sub>2</sub>、RhO<sub>4</sub>、ReO<sub>x</sub>、CrO<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、RhO<sub>x</sub>、MoO<sub>x</sub>、VO<sub>x</sub>等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。好ましくは、Ru、Re、V、Mo、Pd及びIrの酸化物、即ち、RuO<sub>x</sub>、ReO<sub>x</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MoO<sub>3</sub>、MoO<sub>x</sub>、PdO<sub>x</sub>、IrO<sub>x</sub>（x：0～4）である。

### 【0024】

これらのB群の無機化合物を使用することにより、無機薄膜層中に、より確実に有機化合物層へ電荷を注入できるエネルギー準位（中間準位）が形成され、電荷の注入が良好となる。

また、このエネルギー準位は、無機薄膜層中の正孔伝達の経路ともなるので、低電圧化の観点からも好ましい。

### 【0025】

B群の無機化合物の含有量は、無機薄膜層の全体量を100 a t. %としたときに、無機薄膜層中における中間準位の形成の容易さと、透明性等とのバランスがより良好となることから、好ましくは0. 1~50 a t. %、より好ましくは1~30 a t. %、さらに好ましくは2~20 a t. %である。

0. 1 a t. %未満では、無機薄膜層中に中間準位が形成されない場合があり、50 a t. %を超えると、無機薄膜層中が着色したり、透明性（光透過率）が低下する場合があるためである。

尚、A群の無機化合物の含有量は、無機薄膜層をA群及びB群の無機化合物から構成する場合には、全体量である100 a t. %からB群の無機化合物の含有量を差し引いた値となる。

### 【0026】

無機薄膜層の膜厚は、特に制限されるものではないが、0. 5~100 nmが好ましく、耐久性と駆動電圧の値等のバランスがより良好となるため、0. 5~50 nmがより好ましく、0. 5~5 nmがさらに好ましい。膜厚が0. 5 nm未満となると、長期間使用した場合に、ピンホールが生じて、リーク電流が観察される場合があり、100 nmを超えると、駆動電圧が高くなったり、発光輝度が低下する場合がある。

### 【0027】

無機薄膜層の形成方法は、特に制限されるものではないが、例えば、CVD、スパッタリング法、蒸着法等の方法を探ることができるが、特に、スパッタリング法を探ることが好ましい。

スパッタ法で形成する場合、スパッタ時のスパッタガスの圧力は、0. 1~1 Paの範囲が好ましい。スパッタガスは、通常のスパッタ装置に使用される不活性ガス、例えばAr、Ne、Xe、Kr等が使用できる。また、必要によりN<sub>2</sub>を用いてもよい。スパッタ時の雰囲気としては、上記スパッタガスに加えO<sub>2</sub>を1~99%程度混合して反応性スパッタを行ってもよい。

スパッタ法としてはRF電源を用いた高周波スパッタ法や、DCスパッタ法等が使用できる。スパッタ装置の電力としては、好ましくはRFスパッタで0.1～10W/cm<sup>2</sup>の範囲が好ましく、成膜レートは0.5～10nm/min、特に1～5nm/minの範囲が好ましい。

成膜時の基板温度としては、室温(25)～150℃程度である。不活性ガス中、真空度 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$ Pa、成膜速度0.01～50nm/秒、基板温度-50～300℃の条件でスパッタリングすることが好ましい。

### 【0028】

#### 2. 有機化合物層

有機化合物層は、少なくとも有機発光層を含む1層又は複数の層から構成され、有機発光層及び／又は他の有機層がオルトメタル化金属錯体を含有することができる。

有機層が、オルトメタル化金属錯体を含有することにより、三重項状態の励起子を利用できるため、高輝度で高い発光効率を示す。

### 【0029】

#### (1) オルトメタル化金属錯体

本発明で用いるオルトメタル化金属錯体とは、例えば「有機金属化学－基礎と応用－」p150、232裳華房社 山本明夫著1982年発行、[Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds] p71-p77、p135-p146 Springer-Verlag社H. Yersin著1987年発行等に記載されている化合物群の総称である。

金属錯体の中心金属としては、遷移金属であればいずれのものも使用可能であるが、本発明では、中でも特にロジウム、白金、金、イリジウム、ルテニウム、パラジウム等を好ましく用いることができる。この中で特に好ましいものは、イリジウムである。

### 【0030】

オルトメタル化金属錯体の金属の価数は、特に限定しないが、イリジウムを用いる場合には3価が好ましい。オルトメタル化金属錯体の配位子は、オルトメタ

ル化金属錯体を形成し得るものであれば特に問わないが、例えば、アリール基置換含窒素ヘテロ環誘導体（アリール基の置換位置は含窒素ヘテロ環窒素原子の隣接炭素上であり、アリール基としては例えばフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ピレニル基等が挙げられ、含窒素ヘテロ環としては、例えば、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、キナゾリン、ナフトリジン、シンノリン、ペリミジン、フェナントロリン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、チアジアゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、フェナントリジン等が挙げられる）、ヘテロアリール基置換含窒素ヘテロ環誘導体（ヘテロアリール基の置換位置は含窒素ヘテロ環窒素原子の隣接炭素上であり、ヘテロアリール基としては例えば前記の含窒素ヘテロ環誘導体を含有する基、チオフェニル基、フリル基等が挙げられる）、7, 8-ベンゾキノリン誘導体、ホスフィノアリール誘導体、ホスフィノヘテロアリール誘導体、ホスフィノキシアリール誘導体、ホスフィノキシヘテロアリール誘導体、アミノメチルアリール誘導体、アミノメチルヘテロアリール誘導体等が挙げられる。アリール基置換含窒素芳香族ヘテロ環誘導体、ヘテロアリール基置換含窒素芳香族ヘテロ環誘導体、7, 8-ベンゾキノリン誘導体が好ましく、フェニルピリジン誘導体、チオフェニルピリジン誘導体、7, 8-ベンゾキノリン誘導体がさらに好ましく、チオフェニルピリジン誘導体、7, 8-ベンゾキノリン誘導体が特に好ましい。

### 【0031】

オルトメタル化金属錯体は、オルトメタル化金属錯体を形成するに必要な配位子以外に、他の配位子を有していてもよい。他の配位子としては種々の公知の配位子があるが、例えば、「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」Springer-Verlag社 H. Yersin著1987年発行、「有機金属化学—基礎と応用—」裳華房社 山本明夫著、1982年発行等に記載の配位子が挙げられ、好ましくは、ハロゲン配位子（好ましくは塩素配位子）、含窒素ヘテロ環配位子（例えばビピリジル、フェナントロリン等）、ジケトン配位子で

あり、より好ましくは塩素配位子又はビピリジル配位子である。

#### 【0032】

オルトメタル化金属錯体が有する配位子の種類は1種類でもよいし、複数の種類があってもよい。錯体中の配位子の数は、好ましくは1～3種類であり、特に好ましくは1、2種類であり、さらに好ましくは1種類である。

#### 【0033】

オルトメタル化金属錯体の炭素数は、好ましくは5～100、より好ましくは10～80、さらに好ましくは14～50である。

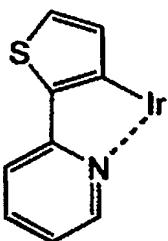
#### 【0034】

オルトメタル化金属錯体の好ましい形態は、下記式[1]で表される部分構造を有する化合物又はその互変異性体、式[2]で表される部分構造を有する化合物又はその互変異性体、式[3]で表される部分構造を有する化合物又はその互変異性体である。

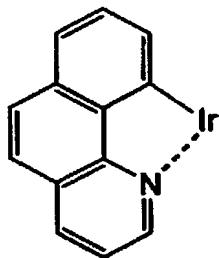
その中でも特に、式[1]で表される部分構造を有する化合物又はその互変異性体、もしくは式[2]で表される部分構造を有する化合物又はその互変異性体が好ましい。

#### 【0035】

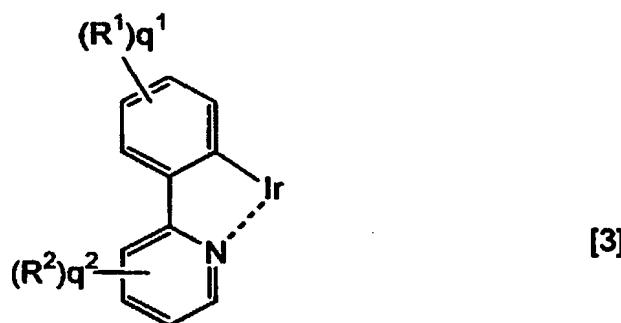
【化1】



[1]



[2]



【0036】

式[1]で表される部分構造を有する化合物又はその互変異性体は、化合物中にイリジウム原子を一つ有してもよいし、また、2つ以上有するいわゆる複核錯体であってもよい。他の金属原子を同時に含有していてもよい。式[2]、式[3]で表される部分構造を有する化合物又はその互変異性体も同様である。

【0037】

式[3]のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は置換基を表す。q<sup>1</sup>、q<sup>2</sup>は0～4の整数を表し、かつ、q<sup>1</sup>+q<sup>2</sup>は1以上である。q<sup>1</sup>、q<sup>2</sup>が2以上の場合、複数個のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はそれぞれ同一又は互いに異なってもよい。

【0038】

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>としては、例えば、アルキル基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～10であり、例えばメチル、エチル、i s o -プロピル、t e r t -ブチル、n -オクチル、n -デシル、n -ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル等が挙げられる。）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばビニル、アリル、2 -ブテニル、3 -ペンテニル等が挙げられる。）、アルキニル基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばプロパルギル、3 -ペンチニル等が挙げられる。）、アリール基（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニル、p -メチルフェニル、ナフチル、アントラニル等が挙げられる。）、アミノ基（好ましくは炭素数0～30、より好ましくは炭素数0～20、特に好ましくは炭素数0～10であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ等が挙げられる。）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～10であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ、2 -エチルヘキシロキシ等が挙げられる。）、アリールオキシ基（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルオキシ、1 -ナフチルオキシ、2 -ナフチルオキシ等が挙げられる。）、

### 【0039】

ヘテロアリールオキシ基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばピリジルオキシ、ピラジルオキシ、ピリミジルオキシ、キノリルオキシ等が挙げられる。）、アシル基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイル等が挙げられる。）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～12であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル等が挙げられる。）、アリールオキシカル

ボニル基（好ましくは炭素数7～30、より好ましくは炭素数7～20、特に好ましくは炭素数7～12であり、例えばフェニルオキシカルボニル等が挙げられる。）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシ等が挙げられる。）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等が挙げられる。）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～12であり、例えばメトキシカルボニルアミノ等が挙げられる。）、アリールオキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数7～30、より好ましくは炭素数7～20、特に好ましくは炭素数7～12であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノ等が挙げられる。）、

#### 【0040】

スルホニルアミノ基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ等が挙げられる。）、スルファモイル基（好ましくは炭素数0～30、より好ましくは炭素数0～20、特に好ましくは炭素数0～12であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイル等が挙げられる。）、カルバモイル基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイル等が挙げられる。）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメチルチオ、エチルチオ等が挙げられる。）、アリールチオ基（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルチオ等が挙げられる。）、ヘテロアリールチオ基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばピリジルチオ、2-ベンズイミゾリルチオ、2-ベンズオキサゾリルチオ、2-ベンズチアゾリルチオ等が挙げられる。）、

スルホニル基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメシル、トシル等が挙げられる。）、スルフィニル基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニル等が挙げられる。）、

#### 【0041】

ウレイド基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイド等が挙げられる。）、リン酸アミド基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミド等が挙げられる。）、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～12であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、チエニル、ピペリジル、モルホリノ、ベンズオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリル等が挙げられる。）、シリル基（好ましくは炭素数3～40、より好ましくは炭素数3～30、特に好ましくは炭素数3～24であり、例えばトリメチルシリル、トリフェニルシリル等が挙げられる。）等が挙げられる。これらの置換基はさらに置換されてもよい。また、R<sup>1</sup>基同士、R<sup>2</sup>基同士、もしくは、R<sup>1</sup>基とR<sup>2</sup>基が結合して縮環構造を形成してもよい。

#### 【0042】

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はアルキル基、アリール基、アルコキシ基、結合して縮環構造を形成する基が好ましく、アルキル基、結合して芳香族縮環構造を形成する基がより好ましい。q<sup>1</sup>、q<sup>2</sup>は0、1、2が好ましく、より好ましくはq<sup>1</sup>+q<sup>2</sup>=1又は2である。

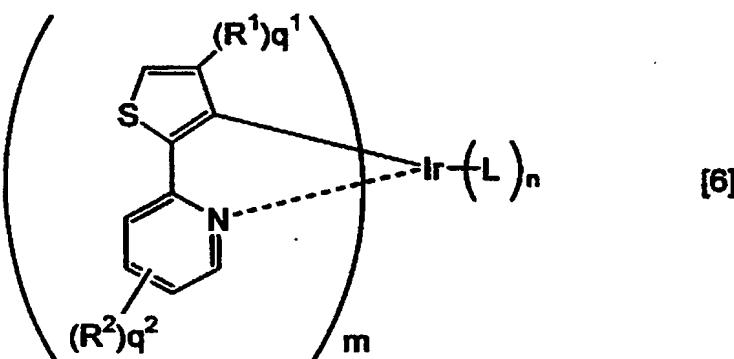
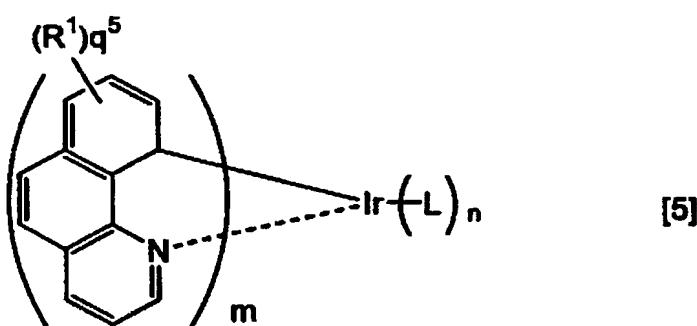
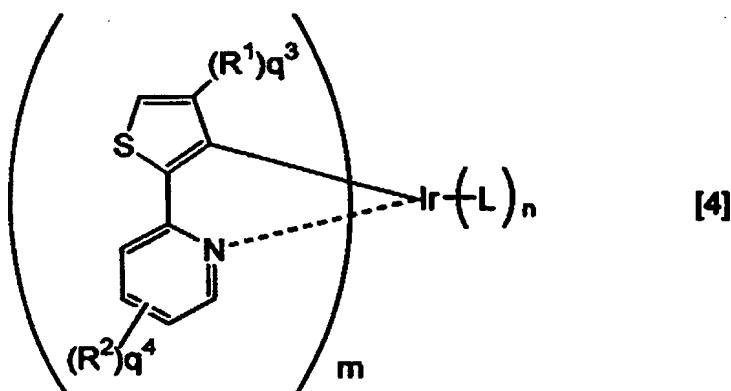
#### 【0043】

本発明で用いるオルトメタル化金属錯体の、さらに好ましい形態は、式[4]

で表される化合物、式[5]で表される化合物、式[6]で表される化合物である。その中でも特に、式[4]で表される化合物、式[5]で表される化合物が特に好ましい。

【0044】

【化2】



【0045】

式[4]について、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は上記の通りであるが、アルキル基、アリール基が好ましく、アルキル基がより好ましい。q<sup>3</sup>は0～2の整数を表し、0、1が

好ましく、0がより好ましい。 $q^4$ は0～4の整数を表し、0、1が好ましく、0がより好ましい。 $q^3$ 、 $q^4$ が2以上の場合は、複数個のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はそれぞれ同一又は互いに異なってもよく、また、連結して縮環を形成してもよい。

#### 【0046】

Lは配位子を表す。配位子としては、オルトメタル化イリジウム錯体を形成するに必要な配位子、及び、その他の配位子で説明した配位子が挙げられる。Lはオルトメタル化イリジウム錯体を形成するに必要な配位子及び含窒素ヘテロ環配位子、ジケトン配位子、ハロゲン配位子が好ましく、より好ましくはオルトメタル化イリジウム錯体を形成するに必要な配位子、ビピリジル配位子である。nは0～5の整数を表し、0が好ましい。mは1、2又は3を表し、好ましくは3である。n、mの数の組み合わせは、式[4]で表される金属錯体が中性錯体となる数の組み合わせが好ましい。

#### 【0047】

式[5]について、R<sup>1</sup>、L、n、mは上記の通りである。 $q^5$ は0～8の整数を表し、0が好ましい。 $q^5$ が2以上の場合は、複数個のR<sup>1</sup>は同一又は互いに異なってもよく、また、連結して縮環を形成してもよい。

式[6]について、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、q<sup>1</sup>、q<sup>2</sup>、L、n、mは上記の通りである。

#### 【0048】

オルトメタル化金属錯体は、式[1]等の繰り返し単位をひとつ有する、いわゆる低分子化合物であってもよく、また、式[1]等の繰り返し単位を複数個有するいわゆる、オリゴマー化合物、ポリマー化合物（平均分子量（M<sub>w</sub>：ポリスチレン換算）は、好ましくは1,000～5,000,000、より好ましくは2,000～1,000,000、さらに好ましくは3,000～100,000である。）であってもよい。本発明で用いる化合物は低分子化合物が好ましい。

#### 【0049】

有機化合物層中のオルトメタル化金属錯体の添加量は、広い範囲で選択可能であり、0.1～99重量%、好ましくは1～20重量%である。オルトメタル化金属錯体は有機発光層に使用するのが好ましく、オルトメタル化金属錯体をドーパントとして、ホスト材料と共に用いることが好ましい。

尚、オルトメタル化金属錯体を主たる材料として発光層を形成してもよい。

### 【0050】

#### (2) 有機発光層

有機発光層は、ホスト材料、ドーパント等から構成される。

ホスト材料は、電子又は正孔の少なくとも一方の電荷を輸送する材料であるが、好ましいものとして、カルバゾール誘導体、窒素原子を縮合部に有する縮合ヘテロ環骨格を有する化合物等がある。

また、ホスト材料は高分子化合物であることが好ましい。高分子化合物であれば、溶媒に溶かして塗布製膜が可能である。

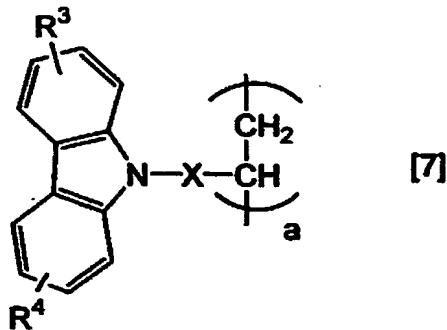
### 【0051】

カルバゾール誘導体は、カルバゾールを含むモノマー、ダイマー、トリマー等のオリゴマー、カルバゾール基を有する高分子材料である。

例えば、下記式[7]で表されるカルバゾール化合物を挙げることができる。

### 【0052】

#### 【化3】



### 【0053】

式[7]において、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は水素、又は炭素数1～18のアルキル基を表し、Xは連結基、好ましくは1～3環のフェニル基、又はアルキレン基を表し、aは繰返しを表す。式[7]で表される化合物の分子量は、好ましくはM<sub>w</sub>=10,000～100,000である。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>はさらに置換基を有していてもよい。

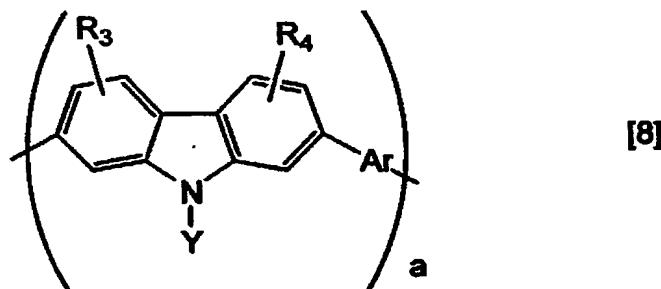
### 【0054】

また、主鎖にカルバゾール基を有する、高分子材料も好ましいものが存在する

。下記式[8]で表されるカルバゾール化合物であってもよい。

【0055】

【化4】



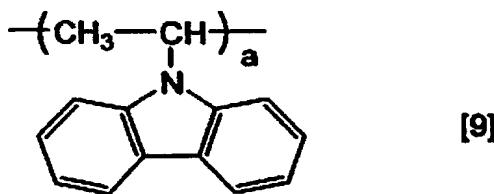
【0056】

式[8]において、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、aは上記の通りであり、Yはアリール基、アルキレン基、又はキシリレン基を表し、Arは1～4環のフェニル基を表し、特にフェニレン、アントラセンディール、ナフタセンディール誘導体が好ましい。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びY、Arはそれぞれさらに置換基を有してもよい。X、Arで表されるアリール基としては、特に単環のビフェニル基が好ましい。

好ましくは、側鎖にカルバゾール基を有する高分子材料であり、具体的には、下記式[9]で表されるポリビニルカルバゾールが好ましい。

【0057】

【化5】



【0058】

式[9]において、aは上記の通りである。

窒素原子を縮合部に有する縮合ヘテロ環骨格を有する化合物は、下記式[10]で表される化合物であることが好ましい。

【0059】

## 【化6】



[10]

## 【0060】

式中、Aは炭素原子又は窒素原子を表す。Z<sub>1</sub>ならびにZ<sub>2</sub>は、それぞれ独立に含窒素ヘテロ環を形成可能な原子群を表す。

ヘテロ環化合物とは、窒素原子を縮合部に有する縮合ヘテロ環骨格を有する化合物である。本発明で用いる化合物としては、縮合部の窒素原子の他に、好ましくはN、O、S原子から選ばれる原子をさらに1つ以上有するものであり、さらに好ましくは窒素原子を全骨格内に2つ以上有する芳香族ヘテロ環であり、特に好ましくはN原子の1つが縮合部に存在し、さらにヘテロ芳香族環内の縮合部でない位置にもう1つの窒素原子を有する芳香族ヘテロ環である。縮合したヘテロ環のそれぞれの環員数として好ましいものは、3～8員環、好ましくは5もしくは6員環である。

## 【0061】

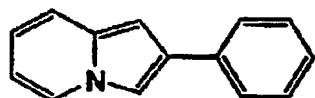
本発明で用いるヘテロ環の骨格としては、例えばインドリジン、ピロロイミダゾール、ピロロトリアゾール、ピラゾロイミダゾール、ピラゾロトリアゾール、ピラゾロピリミジン、ピラゾロトリアジン、イミダゾイミダゾール、イミダゾピリダジン、イミダゾピリジン、イミダゾピラジン、トリアゾロピリジン等が挙げられ、好ましくはイミダゾピリダジン、イミダゾピリジン、イミダゾピラジン、トリアゾロピリジンである。

上記に示したような縮合ヘテロ環を形成するが、この縮合ヘテロ環には水素原子以外にさまざまな置換基が置換可能である。

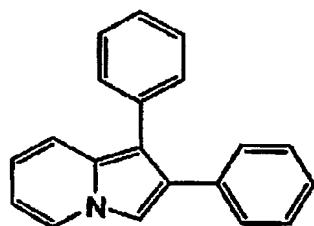
具体的な化合物の例を以下に示す。

## 【0062】

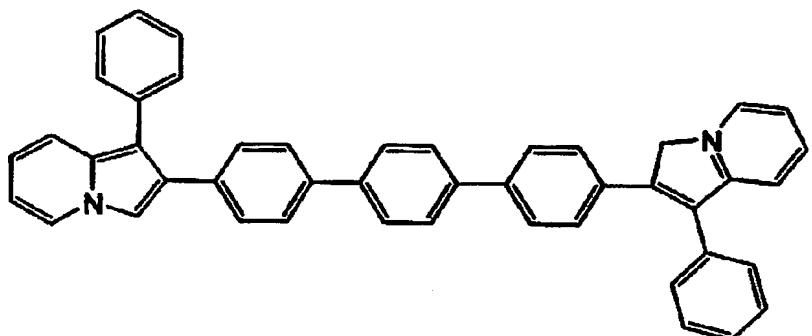
【化7】



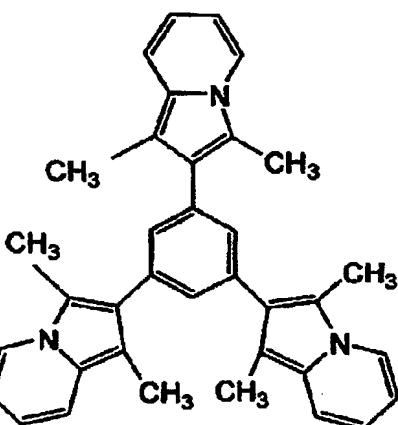
[11]



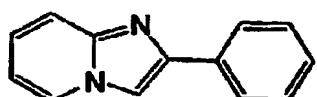
[12]



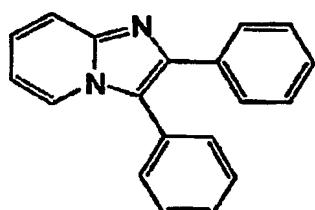
[13]



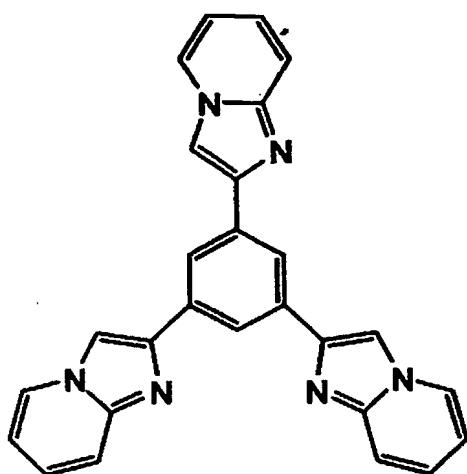
[14]



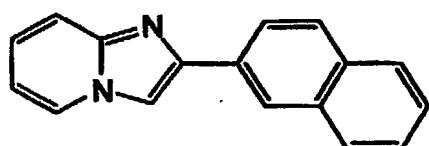
[15]



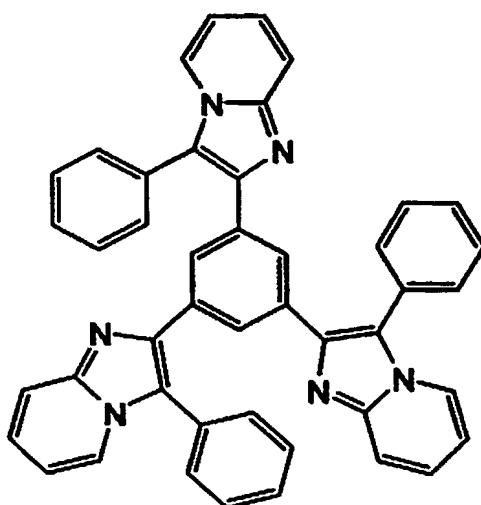
[16]



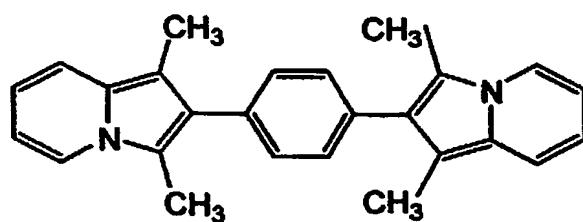
[17]



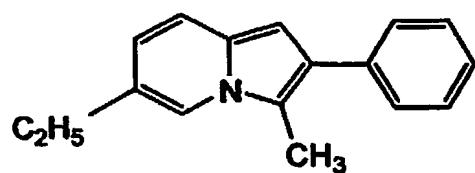
[18]



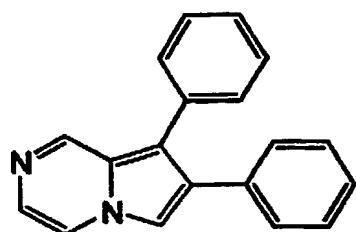
[19]



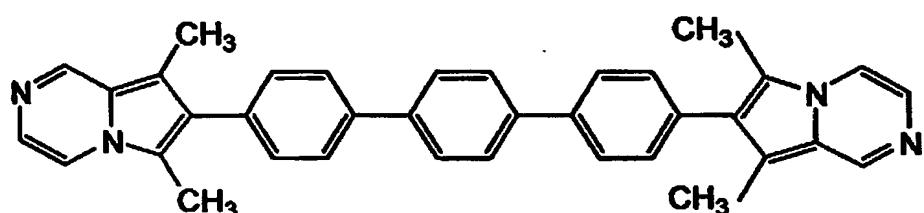
[20]



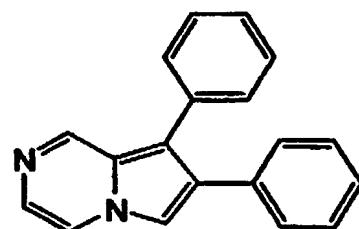
[21]



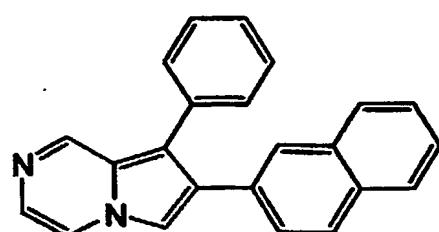
[22]



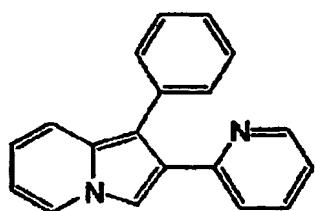
[23]



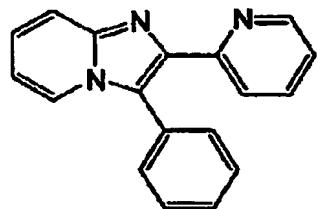
[24]



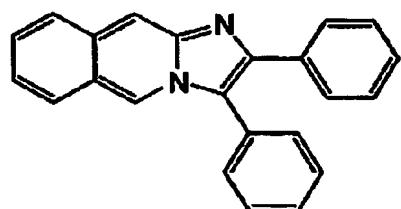
[25]



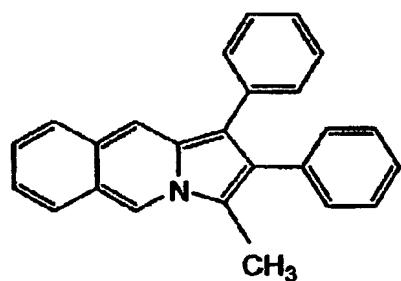
[26]



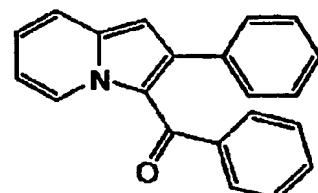
[27]



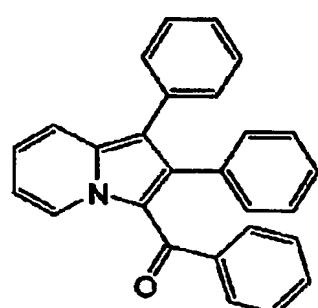
[28]



[29]



[30]



[31]

【0063】

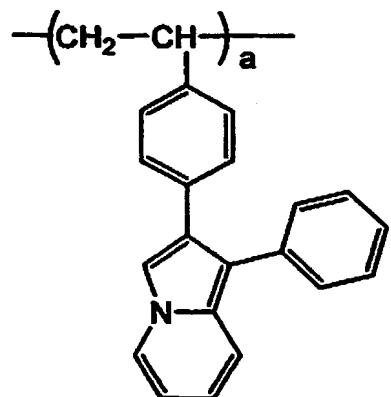
さらに、式[10]で表されるヘテロ環化合物は、その構造を繰り返し単位の1

部に有する、高分子化合物を形成してもよい。この場合、 $Z_1$ 、 $Z_2$ の置換基中に、エチレン性不飽和結合等の重合性基、又は縮重合を起こすようなカルボキシル基やアミノ基、エステル基といった重合性基を含有し、その基が重合することによりポリマーを形成してもよいし、式[10]で表されるヘテロ環化合物の前駆体が式[10]のヘテロ環骨格を形成しつつポリマーを形成してもよい。

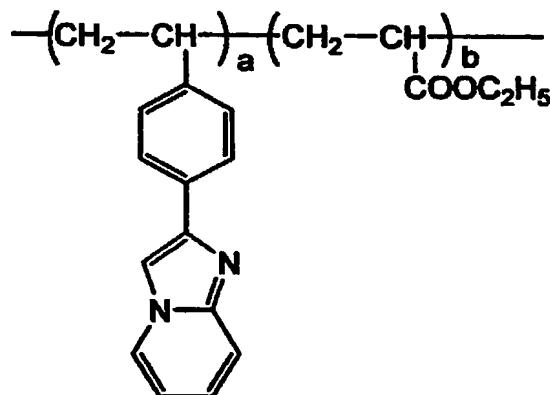
高分子化合物の具体例を以下に示す。

【0064】

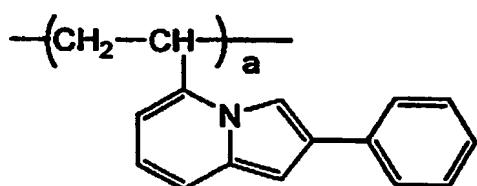
【化8】



[32]



[33]



[34]

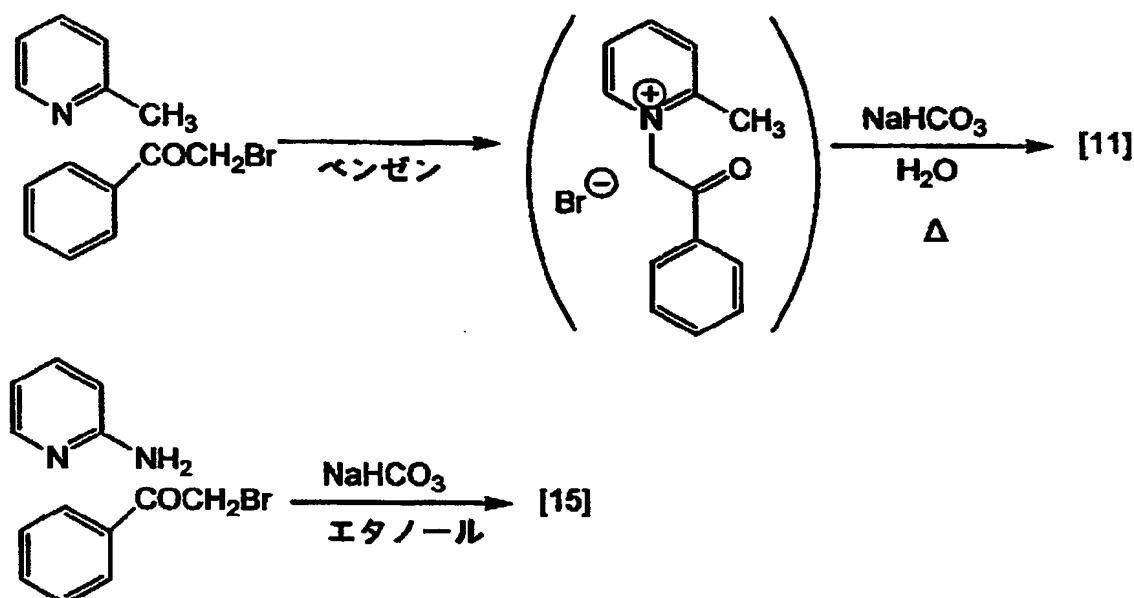
【0065】

式[32]、式[33]、式[34]において、a、bはそれぞれ繰り返しを表す。

式[10]で表されるヘテロ環化合物は、低分子・高分子いずれの場合であっても、最終的に機能を発現する構造となる化合物をそのまま使用することも可能であるし、その前駆体を有機電界発光素子に使用し、素子を構成した後、あるいはその途中で、物理的あるいは化学的な後処理によって、最終的な構造に誘導してもよい。

## 【0066】

## 【化9】



## 【0067】

このような有機ホスト材料のエネルギーギャップは、2.7~3.6 eV以上が好ましい。

また、ドーパントとして、通常知られている蛍光性ドーパントを併用できる。例えば、2つの有機層からなる発光層を用いる場合、一方の有機層にオルトメタル化金属錯体を、他方の有機層に蛍光性のドーパントをドープしてもよい。また、同じ有機層中にオルトメタル化金属錯体と蛍光性ドーパントをドープしてもよい。

## 【0068】

## (3) 他の有機層

## ① 正孔輸送層

正孔輸送層に用いる正孔輸送材料としては、ポリ-*N*-ビニルカルバゾール誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフェニレン、ポリチオフェン、ポリメチルフェニルシラン、ポリアニリン、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、カルバゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、ポルフィリン誘導体（フタロシアニン等）、芳香族三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、ブタジエン化合物、ベンジジン誘導体、ポリスチレン誘導体、トリフェニルメタン誘導体、テトラフェニルベンゼン誘導体、スターバーストポリアミン誘導体等が使用可能である。

### 【0069】

#### ② 電子輸送層

電子輸送層に用いる電子輸送材料としては、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、ニトロ置換フルオレノン誘導体、チオピランジオキサイド誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ペリレンテトラカルボキシル誘導体、アントラキノジメタン誘導体、フレオレニリデンメタン誘導体、アントロン誘導体、ペリノン誘導体、オキシン誘導体、キノリン錯体誘導体等が挙げられる。

### 【0070】

#### ③ 導電性高分子層

導電性高分子層を設置することにより、駆動電圧がほとんど上昇することなく有機化合物層の膜厚を大きくすることができ、輝度ムラやショートの発生を抑えることができる。

導電性高分子層を形成する導電性高分子としては、WO 98-05187等に記載のポリアニリン誘導体、ポリチオフェン誘導体及びポリピロール誘導体が好ましい。これらはプロトン酸（例えば樟脑スルホン酸、p-トルエンスルホン酸、スチレンスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸等）と混合した状態で使用してもよく、必要に応じて他の高分子（ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリ

－N-ビニルカルバゾール(PVCz)等)と混合して使用してもよい。

導電性高分子層の表面抵抗は、10,000Ω/□以下であるのが好ましく、膜厚は10nm～1,000nmであるのが好ましく、50nm～500nmであるのがより好ましい。導電性高分子層はP型無機半導体を含んでいてもよい。

導電性高分子量を設ける部位としては、陽極と無機化合物の間が好ましい。

### 【0071】

#### (4) 有機化合物層の製法

各有機層は真空蒸着法、スパッタ法、ディッピング法、スピンドルコート法、キャスティング法、バーコート法、ロールコート法等の公知の方法を用いて形成することができる。溶媒を使い分けることにより多層塗布も可能である。

### 【0072】

#### 3. その他の構成部材

##### (1) 基板

基板としては、通常のガラス基板、プラスチック基板等を使用することができる。基板として用いるプラスチックは、耐熱性、寸法安定性、耐溶剤性、電気絶縁性及び加工性に優れており、かつ低通気性及び低吸湿性であることが好ましい。

このようなプラスチック材料としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、アリルジグリコールカーボネート、ポリイミド、ポリシクロオレフィン等が挙げられる。

### 【0073】

基板の電極側の面、電極と反対側の面又はその両方に透湿防止層(ガスバリア層)を設置するのが好ましい。透湿防止層を構成する材料としては塗化ケイ素や酸化ケイ素、酸塗化ケイ素、無アルカリガラス等の無機物が好ましい。透湿防止層は高周波スパッタリング法等により成膜できる。また、必要に応じてハードコート層やアンダーコート層を設けてよい。

### 【0074】

##### (2) 電極

本発明で用いる陽極の材料としては、酸化スズ、ITO(Indium Tin Oxide)、IZO(Indium Zinc Oxide)等の公知の材料を用いてよく、金、白金等の仕事関数が大きい金属薄膜も使用可能である。また、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、それらの誘導体等の有機材料も使用可能である。さらに「透明導電膜の新展開」（沢田豊監修、シーエムシー刊、1999年）等に詳細に記載されている透明導電膜も本発明に適用できる。中でもITO又はIZOを使用すると、特に150°C以下の低温で成膜する場合に好ましい。このような低温成膜は耐熱性の低いプラスチック基板を用いる際に重要である。

#### 【0075】

陰極材料としては仕事関数の低いLi、K、Ce等のアルカリ金属やMg、Ca等のアルカリ土類金属を用いるのが、電子注入性の観点から好ましい。また、酸化されにくく安定なAl等も好ましい。安定性と電子注入性を両立させるために2種以上の材料を含む層にしてもよく、そのような材料については特開平2-15595号公報、同5-121172号公報等に詳しく記載されている。中でも、アルミニウム単独、或いは0.01～10重量%のアルカリ金属又はアルカリ土類金属を含むアルミニウムを主体とした合金又は混合物が特に好ましい。

#### 【0076】

陽極及び陰極は、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法等の公知の方法で形成できる。電極のパターニングはフォトリソグラフィー等による化学的エッチング、レーザー等を用いた物理的エッチング等により行うのが好ましい。マスクを重ねて真空蒸着やスパッタリング等を行ってパターニングしてもよい。

#### 【0077】

##### (3)電子注入層

本発明においては、陰極と有機発光層又は電子輸送層との間に電子注入層として絶縁層薄膜を設けることが好ましい。絶縁層薄膜としては、公知の酸化アルミニウム、フッ化リチウム、フッ化セシウム等の0.01～10nm程度の薄層が好ましく使用できる。

## 【0078】

## (4)封止層

有機発光素子には、一般に水分や酸素の侵入を防止するためにその外側に封止層を設ける。封止層を形成する封止材料としては、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のコモノマーとの共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリユリア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンの共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質と吸水率0.1%以下の防湿性物質の混合物、金属(In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等)、金属酸化物(MgO、SiO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>等)、金属フッ化物(MgF<sub>2</sub>、LiF、AlF<sub>3</sub>、CaF<sub>2</sub>等)、液状フッ素化炭素(パーフルオロアルカン、パーフルオロアミン、パーフルオロエーテル等)、該液状フッ素化炭素に水分や酸素を吸着する吸着剤を分散させたもの等が使用可能である。

## 【0079】

本発明の有機発光素子は、陽極と陰極の間に直流電圧(必要に応じて交流成分を含んでもよく、通常2～30Vのパルス電圧)又はパルス電流を印加することにより発光する。また特開平2-148687号公報、同6-301355号公報、同5-29080号公報、同7-134558号公報、同8-234685号公報、同8-241047号公報等に記載の駆動方法も利用できる。

## 【0080】

本発明の有機発光素子は、所定の無機薄膜層及びオルトメタル化金属錯体を有機化合物層に含有させることにより、発光効率が向上し、高輝度となる。また、低い印加電圧で駆動できるため、素子の寿命も改善される。

よって、具体的には、ディスプレイ、LCD用バックライト、照明用光源、光通信用光源、情報ファイル用読み取り／書き込みヘッド等の用途で利用が期待できる。

## 【0081】

### 【実施例】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

尚、各実施例で作製した素子は下記の方法で評価した。

- (1) 輝度：分光放射輝度計（CS-1000、ミノルタ製）により測定した。
- (2) 効率：マルチメータを用いて測定した電流密度値と輝度より算出した。
- (3) 半減寿命：初期輝度500nit、定電流条件下にて封止した素子に対し測定を行った。

### 【0082】

#### 実施例1

厚さ1.1mm、縦25mm、横75mmの透明なガラス基板上に、陽極層としてITOからなる厚さ120nmの透明電極膜を形成した。以下、このガラス基板と陽極層とを併せて基板とする。

続いて、この基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、さらに、N<sub>2</sub>（窒素ガス）雰囲気中で乾燥させた後、UV（紫外線）及びオゾンを用いて10分間洗浄した。

次に、基板を、スパッタリング装置の槽内に配置するとともに、無機薄膜層を構成する、酸化スズ及び酸化ルテニウムからなるターゲット（組成比10:1）を槽内に装着した。

さらに、無機薄膜層をスパッタ装置で形成した。スパッタガス、Ar:30sccm、O<sub>2</sub>:5sccm、基板温度120℃、成膜レート1nm/min、動作圧力0.2~2Pa、投入電力300Wとの条件でスパッタリングし、無機薄膜層を膜厚5nm形成した。

次に、基板を真空蒸着装置に搬送し、真空蒸着装置における真空槽の基板ホルダに装着するとともに、有機発光層の一部を構成するホスト材料（式[17]）を一つの蒸着源に、同様に有機発光層の一部を構成する、オルトメタル化金属錯体である、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(Ir(ppy)<sub>3</sub>)を、別の一つの蒸着源に、電子注入層を構成する有機化合物である、ビス(2-メチル-8-キノリラート)(P-フェニルフェノラート)アルミニウム（以下、Ba1

q) を別の蒸着源に、電子注入層の一部を構成する金属 (L i) を別の蒸着源にそれぞれ充填した。

次に、真空槽内を、 $3 \times 10^{-7}$  Torr 以下の真空中度になるまで減圧した後、基板の陽極層及び無機薄膜層上に、有機発光層、電子注入層及び陰極層を順次積層して有機EL素子を得た。尚、このとき、有機発光層の形成から陰極層の形成までの間は、一度も真空中度を破ることなく、同一真空中度であった。

詳細な膜厚、及び重量比又は原子比は次のようである。

発光層：膜厚は 40 nm、ホスト材料：Ir(ppy)<sub>3</sub> の重量比は 93:7 であった。

電子注入層：Ba1q を使用した。膜厚は 10 nm であった。

電子注入層：Ba1q と Li を使用した。膜厚は 10 nm、Ba1q : Li の原子数比は 1:1 であった。

陰極層：Al を使用した。

### 【0083】

#### 実施例 2

無機薄膜層を形成する際、ターゲットに GeO<sub>2</sub> を用いた他は、実施例 1 と同様に素子を作製した。このターゲット上に所定の大きさの Au のペレットを配置し、高抵抗の無機ホール注入層を 7 nm の膜厚に成膜した。

このときのスパッタガスは Ar : 30 sccm、O<sub>2</sub> : 5 sccm で、室温 (25 °C) 下、成膜レート 1 nm/min、動作圧力 0.2 ~ 2 Pa、投入電力 500 W とした。

### 【0084】

#### 実施例 3

無機薄膜層を形成する際、酸化 Si 及び酸化 Ir からなるターゲット (組成比 10:1) を用いた他は、実施例 1 と同様に素子を作製した。無機薄膜層は 7 nm の膜厚に成膜した。

このときのスパッタガスは、Ar : 30 sccm、O<sub>2</sub> : 10 sccm で、室温下、成膜レート 1 nm/min、動作圧力 0.2 ~ 2 Pa、投入電力 400 W とした。

## 【0085】

## 実施例4

無機薄膜層を形成する際、酸化Si、酸化In及び酸化Irからなるターゲット（組成比10:1:0.5）を用いた他は、実施例1と同様に素子を作製した。無機薄膜層は7nmの膜厚に成膜した。

このときのスパッタガスは、Ar:30sccm、O<sub>2</sub>:10sccmで、室温下、成膜レート1nm/min、動作圧力0.2~2Pa、投入電力400Wとした。

## 【0086】

## 比較例1

無機薄膜層を形成しない他は、実施例1と同様に素子を作製した。

## 【0087】

## 比較例2

無機薄膜層に、エネルギーギャップが2.0eVであるアモルファスSiCを用いた他は、実施例1と同様に素子を作製した。

アモルファスSiCは、プラズマCVD法にて作製した。水素ガスにて10%に希釈されたSiH<sub>4</sub>、CH<sub>4</sub>、500ppmに希釈されたB<sub>2</sub>H<sub>4</sub>を、マスフローコントローラを通し、チャンバー内に満たし、圧力1Torrを維持した。

このとき、ガス流量比B<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/(SiH<sub>4</sub>+CH<sub>4</sub>)は0.31%であり、50W、13.56MHzの高周波を印加し、基板温度190℃の前記基板上に、P型a-SiCを膜厚15nmで成膜した。

## 【0088】

## 比較例3

無機薄膜層にエネルギーギャップが2.3eVであるZnTeを用いた他は、実施例1と同様に素子を作製した。ZnTeは、真空蒸着にて形成し、膜厚40nmであった。

実施例1~4及び比較例1~3で作製した素子の評価結果、及び光吸収の測定から得た無機薄膜層のエネルギーギャップの値を表1に示す。

## 【0089】

【表1】

	無機薄膜層 イネギーキャップ° (eV)	電圧 (V)	輝度 (nit)	効率 (cd/A)	発光色	半減寿命 (時間)	
実施例1	Sn-Ru-O	3. 2	8. 5	14500	3.6	緑	950
実施例2	Ge-O	>3. 3	9	12500	3.2	緑	1200
実施例3	Si-Ir-O	>3. 3	8	17000	4.0	緑	1400
実施例4	Si-In-V-O	3. 1	8. 5	15900	3.8	緑	1550
比較例1	なし	-	14	9800	2.1	緑	12
比較例2	アモルファスSiC	2. 0	8	1200	1. 8	緑	140
比較例3	ZnTe	2. 3	10	3200	5. 8	緑	510

【0090】

このように、無機薄膜層を絶縁性又は半導性の2.7 eV以上のものとすることにより、明らかに高効率であることが判明した。一方、エネルギーギャップが狭い半導体層を用いた場合、消光により効率は低い。また寿命も短い。また全く無機薄膜層を用いない場合、電圧が高く、寿命は短いことが判明した。

### 【0091】

#### 実施例 5

厚さ1.1 mm、縦25 mm、横75 mmの透明なガラス基板上に、陽極層としてIZnO（インジウムジンクオキサイド）からなる厚さ130 nmの透明電極膜を形成した。以下、このガラス基板と陽極層とを併せて基板とする。

続いて、この基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、さらに、N<sub>2</sub>（窒素ガス）雰囲気中で乾燥させた後、UV（紫外線）及びオゾンを用いて10分間洗浄した。

次に、基板を、スパッタリング装置の槽内に配置するとともに、無機薄膜層を構成する酸化シリコン及び酸化イリジウムからなるターゲット（組成比10:1）を槽内に装着した。

さらに、無機薄膜層をスパッタ装置で形成した。スパッタガス、Ar:30 sccm、O<sub>2</sub>:5 sccm、基板温度120°C、成膜レート1 nm/min、動作圧力0.2~2 Pa、投入電力300 Wとの条件でスパッタリングし、無機薄膜層を膜厚7 nm形成した。

次に、この無機薄膜層の設けられた基板に高分子発光層を設けた。ホスト材料としてのポリビニルカルバゾール（アルドリッヂ製）とオルトメタル化金属錯体としてのトリス（2-フェニルピリジン）イリジウム錯体とを、93:7の重量比でジクロロエタンに溶解して得た塗布液を、スピンドルを用いて塗布し、120°Cで2時間真空乾燥することにより、膜厚70 nmの発光層を得た。

次に、この基板を真空蒸着装置における真空槽の基板ホルダに装着するとともに、電子注入層を構成する有機化合物（Balq）を一つの蒸着源に、電子注入層の一部を構成する金属（Li）を別の蒸着源にそれぞれ充填した。またAl陰極蒸着源も真空槽にあらかじめ用意されていた。

次に、真空槽内を、4×10<sup>-7</sup> Torr以下の真空度になるまで減圧した後

、基板の陽極層、無機薄膜層、有機発光層上に、電子注入層及び陰極層を順次積層して有機EL素子を得た。尚、このとき、電子注入層の形成から陰極層の形成までの間は、一度も真空状態を破ることなく、同一真空条件であった。

詳細な膜厚、及び重量比又は原子比は次の通りであった。

電子注入層：Ba1qを使用した。膜厚は10nmであった。

電子注入層：Ba1qとLiを使用した。膜厚10nm、Ba1q:Liの原子数比は1:1であった。

陰極層：Alを使用した。

### 【0092】

比較例4

無機薄膜層を形成しない他は、実施例5と同様に素子を作製した。

### 【0093】

比較例5

無機薄膜層に、エネルギーギャップが2.0eVであるアモルファスSiCを用いた他は、実施例5と同様に素子を作製した。

アモルファスSiCは比較例2の方法で作製したものを使用した。

実施例5、比較例4及び比較例5で作製した素子の評価結果を表2に示す。

### 【0094】

【表2】

	無機薄膜層	電圧 (V)	輝度 (nit)	効率 (cd/A)	発光色
実施例5	Si-Ir-O	9.5	13000	28	緑
比較例4	なし	18	10020	21	緑
比較例5	アモルファスSiC	10.0	1900	4.2	緑

### 【0095】

表2から、実施例3の無機薄膜層以外の構成部材を変更した、実施例5の有機EL素子でも、比較例4、5と比べて、低電圧で駆動でき、輝度も大きく、効率も高いことが確認できた。

### 【0096】

**【発明の効果】**

本発明よれば、低い電圧で駆動し、高輝度で高い発光効率を示し、かつ寿命が改善された有機発光素子を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低い電圧で駆動し、高輝度で高い発光効率を示し、かつ寿命が改善された有機発光素子を提供する。

【解決手段】 陽極と、エネルギーギヤップが2.7 eV以上である、絶縁性又は半導性の無機薄膜層と、少なくとも有機発光層を含む一層又は複数層からなる有機化合物層であって、少なくとも1層がオルトメタル化金属錯体を含有する有機化合物層と、陰極とを、この順に含む有機発光素子。上記の無機薄膜層を設けることで、発光層への正孔の注入が改善され、オルトメタル化金属錯体の添加により、三重項励起子を利用できるため、発光効率、輝度及び寿命が向上する。

【選択図】 なし

寺願 2002-212419

出願人履歴情報

識別番号 [000183646]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号  
氏名 出光興産株式会社